

Macromolecular monomers from living polymers

Publication number: JP6505035T

Publication date: 1994-06-09

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: C08C19/44; C08F8/42; C08F290/04; C08C19/00;
C08F8/00; C08F290/00; (IPC1-7): C08F299/00;
C08F8/42

- european: C08C19/44; C08F8/42; C08F290/04

Application number: JP19910501258T 19911114

Priority number(s): WO1991US07850 19911114; US19900614307
19901115

Also published as:

- WO9208746 (A1)
- EP0557410 (A1)
- US5104952 (A1)
- EP0557410 (A0)
- BR9106967 (A)

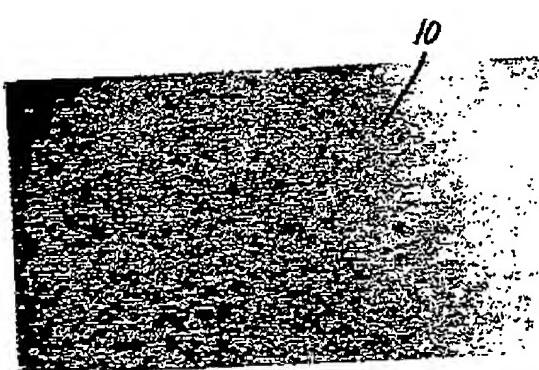
more >>

[Report a data error](#) [he](#)

Abstract not available for JP6505035T

Abstract of corresponding document: US5104952

A new class of macromolecular monomers (hereinafter called "macromonomers") comprises the polymerized product of at least one of an ethenylarene and a conjugated diene monomer, the product having a terminal omega-alkenyl group of at least four carbon atoms. The novel macromonomer can be copolymerized with ethylene and alpha-olefin monomers to form graft copolymers having pendant side-chains. The graft copolymers are useful as coating and molding compositions. The macromonomers can be useful as coatings on chromatographic supports for analytical and preparative separation of chemical mixtures.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公報番号

特表平6-505035

(43) 公表日 平成6年(1994)6月9日

第3部門第3区分

(51) Int.Cl.
C 08 F 299/00
8/42

差別記号
MRN
MHU

序内登録番号
7442-4 J
7308-4 J

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平4-501258
 (22) 出願日 平成3年(1991)11月14日
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)5月17日
 (86) 國際出願番号 PCT/US91/07850
 (87) 國際公開番号 WO92/08746
 (87) 國際公開日 平成4年(1992)5月29日
 (31) 優先権主張番号 614,307
 (32) 優先日 1990年11月15日
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
 DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S
 E), AU, BR, CA, JP, KR

(71) 出願人 ミネソタマイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 パブ, ガダム エヌ.
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427
 (74) 代理人 弁理士 宇井 正一 (外4名)

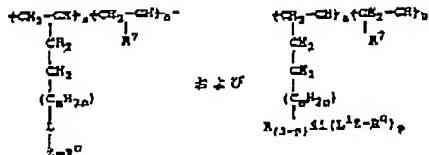
(54) 【発明の名称】 リビングポリマー由来の高分子モノマー

(57) 【要約】

新規の高分子モノマー(以降「マクロモノマー」と呼ぶ)はエテニルアレンおよび共投ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の合成生成物を含んで成り、この生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガーアルケニル基を有する。この新規マクロモノマーはエチレンとアルファーオレフィンモノマーと共に重合して、耐寒性のあるグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学混合物を分析および構造分離するためのクロマトグラフィー支持体のコーティングとして有用である。

あるアルキル基である。

8. 上記コボリマーが式



の心にくどもひとつを残し、

式中、 \bar{M}_n および \bar{M}_w は 50,000 から 10,000,000 の数平均分子量を
グラフトポリマーに提供し、且つ (\bar{M}_w/\bar{M}_n) の 0.1 から 25 パ
ーセントの値を有する例であり、そして
L, L', Z, R°, R, R', R および R' はすでに定義し
たものである。

結果项とおよびそれに記載のコモリマー

1. レーオタテソおよびレーオタニルジメチルシリルポリスチレンに由来する単位を含有する請求項1, 5および6に記載のコポリマー。

8. 構造用プラスチック、熱活性化構造用接着剤および低粘弾性コーティングである構成規格およびしないし7に記載のコポリマー

9. 支持体上に給炭装置ないしもに配管のマクロモノマーを有する支持体を含むタロマットグラフィー製品。
 10. 上記支持体がビーズ、パルプまたは埴縫状型であるガリマーライフターピンチング用タロマットグラフィー製品。

九

ミルコピッチ (Milkovich) (米国特許明細書第 3,780,115 号、
3,832,429 号、3,842,055 号および 3,862,267 号) にある種類のビ
ニル塗膜ポリスチレンおよびポリブタジエンマクロモノマーの作成
法、ならびに他のエチレンのような不饱和モノマーとのコポリマー
を形成するためのこれらマクロモノマーの使用法を表示す。

マクロモノマーの調製法に関する表示の中で、ミルコビッチは（米国特許明細書第3,842,055号、11頁、80行から15頁17行）、アニオン性の触媒重合工程で形成された。“リビング”アニオンが停止。沈殿と反応し、マクロモノマーを生成できることを示す。この終止試験は二回性である。ひとつの方程式はリビングアニオンと反応して共存する、もうひとつの方程式は、引き抜きのゲラクト重合において他のエチレンのような不飽和モノマーと反応できるビニル基である。ミルコビッチは、“ある有する弱反応”的可塑性を示し、“キャビング”試験をそのような反応を最小にするため使用することを提案するが（米国特許明細書第3,842,055号、13頁、41行から14頁12行）、彼は終止は前の数つかのビニル基がアニオン重合もできることを認識できない。これらの場合においては、該分かれ反応が終止反応中に起こり、これは分子量分布を広くし、マクロモノマーの多分散性を増大させ、反応部位の損失を生じる。そのような分かれ反応は、ブラン (Brenn et al.) (米国特許明細書第4,857,615号)、シルバー (Silver et al.) (米国特許明細書第4,857,618号)、およびチャーリン (Charlin) (米国特許明細書第4,060,400号、4,148,838号および4,273,896号) に暗示されている。ミルコビッチ終止試験のビニル基（米国特許明細書第3,842,055号、12頁、終止試験(ト)、(1)および(2))に終止中にアニオン重合が可能であり、これはすなわち大した多分散性を持つ分か

新嘉平6-505035 (3)

満足(内容に満足なし)

易知書

リビングポリマーの高分子モノマー

技术分册

本説明は、エチニルアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも1個の炭素原子の末端オメガ-アルケニル基を有する新しい強烈の高分子モノマー（以後「マクロモノマー」と呼ぶ）を提供する。もうひとつの観点において、所望マクロモノマーはエチレンとアルファ-オレフィンモノマーとを共重合して、危険側面を有するグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学組成物を分析および同型分離するためのクロマトグラフィー実験室のコーティングとして有用である。

兎の骨張

近年多くの関心が種々の虫く知られたマクロモノマーの合成、物性決定および反応性に關して向けて來た。マクロモノマーについてのこの関心事はそれらのグラフトコポリマーの開発における中間体としての有用性から生じるものである。これらのコポリマーは、コーティングおよび成形材料の技術において多くの有力な応用を有する。

ある従来技術のマクロモノマーは、エチレンとポリプロピレンのような低級アルファ-オレフィンとの共重合が可能である。

ある種類のステレン、置換ステレン、ブタジエンおよび置換ブタジエンマクロモノマーの様々な濃度において用意で

れマクロモノマーを生成する。

ミルコピッチャはマクロモノマーの使用法の教示の中(米田特許明細書第3,842,059号、4 桜、44行から5 桜3行および41欄41行)で、マクロモノマーがフリーラジカル、アニオン性、カチオン性、総合性および配位触媒を使用して反応できることを示す。彼はさらにZn触媒をC₁からC₁₁アルファ-オレフィンと他のエチレンのような不饱和モノマーと共に共重合するために使用できることを示す(米田特許明細書第3,892,423号、3 桜、38-68行; 米田特許明細書第3,842,059号、18 桜、28-35行および米田特許明細書第3,862,267号、4 桜、43-50行)。しかしミルコピッチャはC₁以下の大アルファ-オレフィンでのマクロモノマーのZiegler-Natta (ZN) エタノール溶液で触媒しているにすぎない。

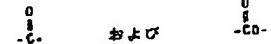
グラフト高分子を示すものである。

カチオニ性の重合可能なイソブチレーン-由来マクロモノマーから
のグラフトコポリマーは、米国特許明細書第4,327,201号に記載さ
れている。特許権者の開示の28重合モノマーは、反復単位中の4個
以下の片断複数のオレフィンに阻害されている。

支那の歴史

確的に、本発明は、エチニルアレーンおよび共役ジェンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガ-アルケニル基を有する新しい環状の高分子モノマーを提供する。このマクロモノマーは、アニオニ性リビングポリマーへ技術に上り合致される。本発明の新規マクロモノマーは、ランダム、ブロックまたはチーバー・ブロックポリマー

で、約2,000から30,000の数平均分子量ならびに広範なガラス転移温度を有する。それらは直鎖・分枝およびスクレ (star) マクロモノマーを含み、それらはZn配位触媒の存在下で他の共重合し異なるエチレンのようない不饱和モノマーに加えて、アルファーオレフィンとが共重合する点が独特である。従来のマクロモノマーとは異なり、本発明のアルケニル基-含有マクロモノマーは、少なくとも二つ以上のメチレン間隔基（これはポリマー中の、残りの部分のアルケニル基のビニル基とは離れている）を有する。そのような分離は以下で、活性基、即ち



基を有するマクロモノマーのアルファーオレフィンとの共重合を、活性基がルイス酸と配位する時に容易にする。このような分離無しではルイス酸の配位体の存在下であっても共重合は起こらない。

もうひとつの場合において、ふたつの方法、「および」を、本発明のマクロモノマーを提供するために示す。方法「」により、本発明のマクロモノマーはアニオン的にエチニルアレーンおよび/又はジエン・クロモノマーのうちの少なくとも一方を重合してリビングポリマーを形成する。そしてリビングアニオンを終止試薬（例えばオメガーアルケニル基のようない多官能性および/又は活性換離反応を行うことができる）で終止して作成される。有用な終止試薬は、とつ以上の基を有する）で終止して作成される。有用な終止試薬は、反応してカルボニル連結基を有するマクロモノマーを形成する（以下の「応用段落」に示される）オメガーアルケニル基ヘライド、（以下の「応用段落」に示される）オメガーアルケニルモノマー、ジーオおよびトリーハロシランおよびオメガーアルケニルモノマー、ジーオおよびトリーハロシランであり。この高い反応性シリコン-ハロゲン結合は、長い分子量分母を有する直鎖、分枝およびスター・マクロモノマーの製造された調節を可能にする（以下の反応概要IIに示される）。

マクロモノマーとひとつ以上のエーオレフィンとを反応させて、コポリマーを提供することを含む。

本出願において：

本発明のマクロモノマーおよびグラフトコポリマーに関する述語および命名法は、L.B.スペーリング (Sperling) の「物理的重合科学の紹介」(Introduction to Physical Polymer Science)、ジョン・ウィリー (John Wiley)、NY、1986、第39-41頁、第11-115頁および第219-280頁により使用されたものであり、これは当欄により本発明書に認入される。

「リビングポリマー」とは、不純物の不存在下で正式な終止反応をしない、即ち活性反応の終止が無いアニオン性重合により得られたポリマーを意味する（コーピー、「ポリマー：現代の材料化学」および物産J.インテキスト編集、出版、NY、1973、第82-9頁；および第219-280頁により使用されたものであり、これは当欄により本発明書に認入される。

「エチニルアレーンおよび共役ジエンポリマーのうちの少なくとも一方」とは、エチニルアレーン（即ちビニル直鎖芳族族化水素）も一方」とは、エチニルアレーン（即ちビニル直鎖芳族族化水素）および共役ジエンのいずれかまたは両方からの反復単位を有するリビングポリマーを意味し：

「Ziegler-Natta (ZN) 触媒」とは、セイモア-およびカラハース-セイモア、およびカラハース（ポリマー化学）マーセル・デッカー社、NY、(1986) 第236頁（"Polymer Chemistry" Marcel Dekker, Inc.）により記載された性質を有する2-成分活性開始剤または触媒を意味し：

「直鎖オメガーアルケニル基」とは以下の基---C_nH_{n-1}---CH₂---CH₂---（式中nは0から16である）、それを意味し：

「アルファーオレフィン」とは通常のビニル-含有脂肪族モノマー

特表平6-505035 (4)

方法「」によるマクロモノマーは、オメガーアルケニル基を有する開始剤とアニオン的に重合し得るエチニルアレーンおよび/又はジエン・基モノマーのうちの少なくとも一方との反応させては共役ジエン基またはモノマーのうちの少なくとも一方との反応させてリビングポリマーを形成し、リビングアニオンを活性化で開いたアルコールと反応させることにより終止して直鎖型が得られる。重合が終止反応を反応を終了する。

終止中、ひとつリビングポリマー-アニオンを各求核置換反応にて終止する。本発明の活性基-含有マクロモノマーとは異なり、本発明で使用するマクロモノマーはアニオン性重合工程に適合性である。即ち、オメガーアルケニル基それ自身または他の重合し得るモノマーはアニオン性重合を序一開始することができない。それは本発明の活性化であるビニル基を活性化してさらにアニオン性重合をする共役効果をメチレン間隔基が抑制するからである。これは分子量分布を拡大させる分枝化副反応を抑制し、ならびに本発明のマクロモノマーにおいて反応部位の損失を引き起こす。もし、より少ない反応性アニオンを所蔵するならば、終止試薬の反応時にエチレンオキシドまたは環状エチレンオキシドを添加することによりリビングポリマー-アニオンをアルコキシアニオンに転換することができ（以下の反応概要IおよびIIに示す）。

さらなる観点において、本発明はエーオレフィンを有する本発明のマクロモノマーのグラフトコポリマーを提供する。新規エコリマーの重量平均分子量は、50,000から100,000,000の範囲内であり、好ましくは100,000から50,000,000、最も好ましくは250,000から40,000,000の範囲内である。

さらなる観点において、本発明はZiegler-Natta (ZN) タイプの活性触媒を使用して、グラフトコポリマーの作成法を提供する。この方法には、親水、不溶性有機溶媒中でZN触媒の存在下で発明のマクロモノマーと

一を重合し、本出願ではエチレンを含む：

「マクロモノマー」とは数平均分子量が数百から数万の開きのポリマーで、官能基---CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-を含む；そして

「オキシ化水素」とは水素、炭素およびエーテル酸素原子を含むする基を意味する。

本発明者の知る限り、ヘテロ原子を含む官能基を有するマクロモノマーとエチレン又は直鎖オレフィンとのZN共重合を調査している従来技術はない。

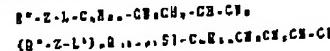
図面の簡単な説明

添付の図面において：

図1。2および3は発明のコポリマーの電子顕微鏡写真を示し、倍率は100,000×である。

好適な母核の説明

本発明のマクロモノマーは一般式、



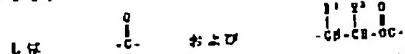
で表すことができ、式中

R₁は活性化または不活性の、2から20個の炭素原子を有する直鎖炭化水素基、3から20個の炭素原子を有する分枝炭化水素基、または5から20個の炭素原子を有する環状炭化水素基であり；

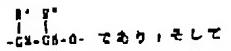
nは0から16の値、好ましくは0から4の値を有する整数であり；

pは1、2または3の値をもつ整数、各R₂は独立して一箇の炭化水素基であって1から18個の炭素原子を有するアルキル基、6から10個の炭素原子を有するアリール基、5から10個の炭素原子を

有する塩化水素基から選別され、仔細しくは只はノナル官能性をもつてゐる。



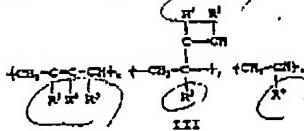
から成る解から選択された二箇の連結基であり、ここで R¹ やよび R² は独立して水素、C₁ から C₆ のアルキル基、フェニル基、または R¹ やよび R² の両方がそれらに結合している呪縛原子と一緒にに 5 または 6 個の炭素原子を有する環を形成し、そして 7 には共有結合または二箇の連結基



これは重合し得るエチニルアレーン及び共役ジエンモノマーのいずれかまたは両方から派生された二価のポリマー性質である。より詳細にはこれは、1) 8から20個の炭素原子を有するひとつ以上のエチニルアレーン、2) 4から20個の炭素原子を有するひとつ以上の共役ジエンモノマー、のひとつまたは両方のアニオン性重合から得た二価のポリマー性質である。

二種のポリマー性質である乙はエチニルアレーンモノマーのみ、または共性ジエンモノマーのみからのホモポリマー性質であることもできる。このポリマーはまた、エチニルアレーンおよび共性ジエンモノマーの両方から形成されたコポリマーであることもできる。このコポリマーは、ラングムコポリマー、ブロックのコポリマーまたはテーパーブロックコポリマーであることができる。乙がブロックコポリマーである時、それはモノブロック、ジーブロックまたはより高級であることもできる。好ましくは乙は1500から20,000、より好ましくは2,000から30,000の範囲の数平均分子量、ならびに1.05から5.0、好ましくは1.05から3.0の範囲の多分散性を有する。

特表平6-303033 (2)
は異な樹脂に對して、二種のポリマーは2者是一般式・



を考し、式中

各 R^1 、 R^2 やおよび R^3 に独立して、水素、フェニル、イソブチル等の12種の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり、 $(R^1 + R^2 + R^3)$ が合計で16より大きくなることはない]、又は任意に R^1 、 R^2 やおよび R^3 のみたつにそれらに結合している炭素原子と一緒にひとつまたは二つつの助和又是不饱和の6または5個の炭素原子基を形成し、好ましくは各 R^1 、 R^2 やおよび R^3 は水素またはメチルであり。

(R)ではから4個の炭素原子を有するアリール基であり、生
物に1から4個の炭素原子を有する低級アルキル基、トリアルキル
シリル、2-ジアルキルアルコキシシリル、N-, N-ビス(ト
リメチルシリル)アミノ、トリメチルシロキシエチルおよび1, 1
-ジメチルエトキシカルボニル基で置換され)そして
エ、エおよび β は既であり、 α 、 β および γ の合計が10から

300の範囲内にある場合、それぞれは1から300の間の数である。
 乙然（少なくともひとつのエチルアーレン及び共性ジエン
 及びのアニオン性重合により得たマクロモノマーのポリマー性部分）
 を作るために使用したアニオン性重合法は、ポリマー技術分野にお
 いて周知である。そのような方法はG. オデア G.Odear) により
 「重合過程」ウィリーーインターサイエンス (Wiley Interscience)

(1981), 第 312-405 に述べられている。例えば 2 歳をエチニルアレーンおよび共役ジエンモノマーの少なくとも一方の置換により、重合工程に因らずしない。または干焼しない炭化水素またはエーテルのような不活性有機溶媒中でアルカリ金属炭化水素の、またはアルミニウム水酸化物により便利に調製できる。

コキシド塩の在るにテラスル。アニオニン法で或合し語る任當の共
もから20個の更素原子を有し、アニオニン法で或合し語る任當の共
役ジエン子、ボリマー之Z遷の構型において使用できる。直鎖状お
より分歧状ジエンには、

アルカリ性である。
 1. 3-ブタジエン、1. 3-ベンツクエン、1. 3-ヘキサジエン、
 1. 3-ヘptaジエン、2-メチル-1. 3-ブタジエン(イソブレン)、2. 3-ジメチル-1. 3-ブタジエン、2. 3-ジエテル-1. 3-ブタジエン、2. 3-ジメチル-1. 3-ヘキサジエン、2-フェニル-1. 3-ブタジエン、2. 3-ジフェニル-1. 3-ブタジエン、2-メチル-3-メチレン-2. 7-オクトタクエン(ミルセン)などがある。環状共役ジエンには:
 1. 2-ビス(メチレン)シクロヘプタン、1. 2-ビス(メチレン)シクロヘキサン、3-メチルシクロヘキサン、1-エチニルシクロヘキサン、1-エチニルシクロヘキサン、2. 3-ビス(メチルヘキサメチレン)、2. 3-ヘプタンなどがある。

アニオン法で置し得る、8から約20個の炭素原子を有する任意のモノマーは二重の2種の構造において使用できる。別と

のエチニルアクリート二重結合を示す。したがって、
ステレン（エチニルベンゼン）、 α -メチルスチレン（ α -メチル
エチニル）ベンゼン）、 1 -エチニル- 2 -メチルベンゼン、 1 -
エチニル- 3 -メチルベンゼン、 1 -エチニル- 4 -メチルベンゼ
ン、 1 -エチニル- 4 -[$(1,1$ -ジメチルニチル]ベンゼン、 1 -
 γ -テシル- 1 -エチニルベンゼン、 1 -エチニルオフタレン、 2

-エチニルアントラゼン、10-エチニルアントラゼン、1-エチニルフルオレン、2-エチニルフルオレン、1-エチニルビレンなどがある。本発明のマクロモノマーにまでガラス温度を上昇させることを提供する上で重視され、アニオン性重合条件において並反ることを示す。

応性であるエチニルアレーンの内、
1-エチニル-4-メチルベンゼン、1-エチニル-4-エチルベ
ンゼン、1-エチニル-4-上アセチルベンゼン、1-エチニル-
4-(トリメチルシリル)ベンゼン、1-エチニル-4-(ジメチ
ル-1-トキカルエトキシシリル)ベンゼン、1-エチニル-4-
(N,N-ビス(トリメチルシリル)アキノ)ベンゼン、1-エチ
ニル-4-(1,1-ジメチル)エトキシカルボニル】ベンゼン
などがある。

アミオン性重合の開始剤は、任意のモノ官能基リビングポリマーを生成する任意のアルカリ金属化水素化水素塩（即ち、ポリマーの片端末端のみに反応性イオンを含むする）でよい。そのような開始剤には、リチウム、ナトリウムまたはカリウムの有機金属化水素塩があり、例えば2種またはそれ以上、および好ましくは2種までの異なる原子を含有するアルキル又はアルケニルラジカルがある。アルカリ金属有機物の例として、エチルソディウム、プロピルソディウム、フェニルソディウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ローブチルリチウム、1-ブチルリチウム、sec-1-ブチルリチウム、3-ブチニルリチウム、4-ベンゼニルリチウム、3-ヘキセニルリチウム、1-オクチニルリチウム、ナトリウムメトキシドおよびカリウムブトキシドがある。好適な開始剤は、ローブチルリチウム、sec-1-ブチルリチウムおよび3-ブチニルリチウムである。本发明の好適なマクロモノマーは、-70°Cから約300°Cの範囲のガラス転移温度を有する。

「本発明のリビングポリマー・アニオンは、ヨルコピッチャにより記載された方法（米国特許明細書番号 3,786,816号および 3,843,059号）により調製できる。本発明のマクロモノマーはヨルコピッチャのマクロモノマーとは、活性基を有するマクロモノマーがUV条件下で活性基をルイス酸と配位させることにより重合できる点が質的に異なる。

二着を生成するためのアニオン性高分子に関する二項性

アニオニ性重合について使用する温度はモノマーに依存する。一般に、反応は約-100℃から約+100℃の範囲の温度で行われる。さらにアニオン性重合は、開始剤またはリビングアニオンを生成する水や酸素のような物質を排除する制御された条件下で行われる。この重合はそれゆえに非活性の無水有機溶媒で、異炭、アルゴンまたはヘリウムのような不活性ガスのブランケット下で行われる。液体溶媒は環状剤とモノマーの疎融かおよび十分な混合を容易にする。好適な溶媒は脱水素またはエーテルであり、ヘキサン、ヘブタンのような饱和脂肪族およびジメチルエーテルおよびジエチルエーテルのような環状脂肪族脱水素：お上びテトラヒドロフランのようないくすエーテルを含む。

ヒト型ホルモンマクロミノマーの合成

方法1の停止タイプA凝止により、リビングポリマー-アニオン、
R'-Z'をオメガ-エチレンの-不饱和環状共聚物で停止できる。
これはカルボニル結合含有有マクロモノマー(式1においてし
は0)を導する。

-6-

終止ケイアBによりリビングポリマーアニオンモステレンオキシドと【または環状エチレンオキシドと】反応させて 1% -アルコキシアニオンを生成することができる。このアルコキシアニオンは次

式中 R^0 , R^1 , R^2 , α および β はすでに定義したものであり、
また γ は以降不規則には用意である。

又はハロゲン原子、又はヒドロキシ基等である。

反応性異性体に示した方程式の結果タイプCにより、リビングポリマーをオメガ-エチレンの不飽和クロロシラン活性試葉で封止し、アルコール溶液を含む有機溶媒を用いて脱水反応を行なうと、マクロモノマーを生成することができる。

方法1の鉛止タイプにより、リビングポリマーをアルキレンオキシドと反応させ、得られたアルコキシアニオンを、オメガーエーテルの一部飽和クロロシンランで鉛止法で終止できる。

SI-*c*結合の反応性は終止反応の幼毛を上昇させるので、マクロモノマーは高粒度で得られる。シリル終止試験にはオメガーアルキルジー、およびトリーカロシランもあり、これは既に分子量分布を有する分枝およびスター・カロモノマーの調製を可能とする(以下の反応機理図に示すように)。

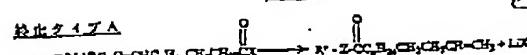


にメタガーフアルケニルカルボン酸ハライド終止剤と反応して、オキシカルボニル基含有するマクロモノマーを生成する(式1)のしは

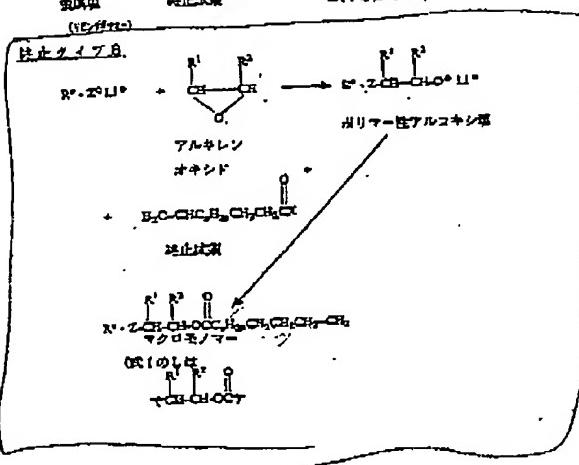


可憐蟲男上

方块上

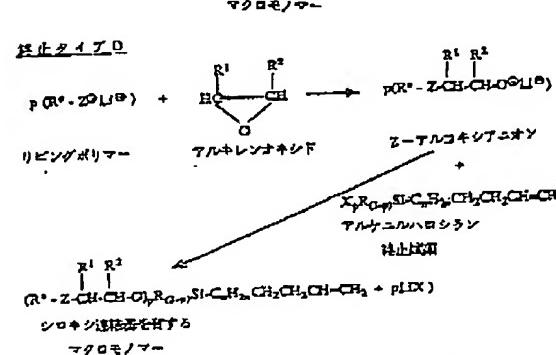
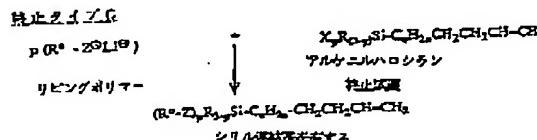


マクロモノマー



反底觀點

方法 I



式中 R' , R , R'' , x , a および p はすべてに反覆したもので、

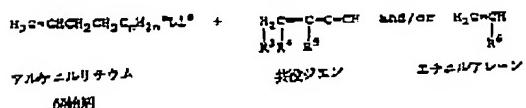
方性等に従って、オメガーアルケニルアルカリ金属塩開始剤をアミニオン性重合に使用できる。得られたリビングポリマーにおいては、配位結合はアルケニル基をポリマー鎖に還元する。リビングア

特表平6-505035 (7)

ニオシンに次にメタノール、エテノールまたはオブロバノールのような活性格分野で用いられる低級アルコールとの反応では止止められることができる。またおよび終止反応に以下の反応は必要に要約される。

反応実見

方法B



リビングポリマー

アルコール



共存結合を有する

マクロモノマー

式中 R'、R'、R'、R'、Z および n はすでに定義したものである。

方法 A、終止タイプ A および B で使用する終止試薬は、15種類でのメチレン基、および詳しくは 3 メチレン基以上を含むするアルケニルクロリド類から選択されてもよい。アルケニルクロリド類としては、6-ヘキセノイルクロリド、6-ヘプチノイルクロリド、9-オクタノイルクロリド、9-デセノイルクロリド、10-ウド、1-オクタノイルクロリド、1-オクタノイルクロリド、13-テトラデセノイルクロリドおよび 17-シデセノイルクロリドがある。より好ましいアルケニルクロリドは 6-ヘキセノイルクロリドおよび 10-ウンデセノイルクロリドである。

含有する；それゆえに、方法 A のマクロモノマーとは異なり、終止反応の効率および吸収はリビングポリマーのマクロモノマーへの反応に影響しない。

マクロモノマーの効率的分子量は、開始剤/モノマー比により決定でき、開始剤の量はモノマーのモル当たり約 0.001 から約 0.1 モルまたはそれ以上で、活性金属により様々に異なってよい。好ましくは、開始剤の濃度はモノマーのモル当たり約 0.002 から約 0.04 モルの活性アルカリ金属となるであろう。小さい開始剤/モノマー比は、より高い数平均分子量となる。

アルフターオレフィンでのマクロモノマーの Zn 配位グラフト共重合

発明のマクロモノマーは、Zn 配位触媒の存在下でエチレンの不饱和モノマー（好ましくはアルファ-オレフィン）を即座に共重合する。マクロモノマーのオメガ-アルケニル基は複数のメチレン基を有し、これは活性の速報基（L）が存在する場合に、ビニル基の共鳴および立体効果から発現する。この分類は、1) ビニル基の反応性を増大させ、従ってコポリマー中のマクロモノマーの濃度を増大させる、2) 所望しない分枝型反応を減少させる。当該分野においては、ヘテロ原子-含有（どちら、少なくともひとつのがビロ原子）マクロモノマー、例えば方法 A および B により提供される Zn 配位触媒の存在下でアルファ-オレフィンと反応できるると、は Zn 配位触媒の存在下でアルファ-オレフィンと反応できると知られている。

本発明のマクロモノマーは、第一の単位、



と一緒に構成

ドである。最も好ましいアルケニルクロリドは、10 デセノイルクロリドである。

方法 A、終止タイプ A および B で使用する終止試薬は 15 種類でのメチレン基、および詳しくは 3 メチレン基以上を含むするオメガ-アルケニルクロリド類から選択されてもよく、これは出版されているか（★）または実施例に示す方法を使用して作ることもできる（以下に記載）。6-アルケニルハロシラン類の表示としては、例えば：

3-ブチニルメチルクロロシラン、5-ヘキセニルジメチルクロロシラン（★）、7-オクタニルジメチルクロロシラン、2-メチル-5-ヘキセニルメチルクロロシラン、17-オクタデセニルジメチルクロロシラン、5-ヘキセニルメチルフェニルクロロモシラン、5-ヘキセニルジフェニルクロロシラン、3-ブチニルメチルジメチルクロロシラン、1-オクタニルメチルジプロモシラン、6-ヘキセニルトリクロロシラン（★）、7-オクタニルトリクロロシラン（★）がある。

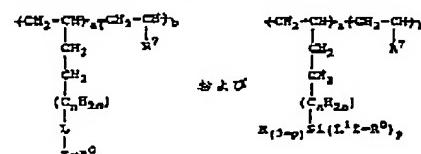
*これらのアルケニルクロロシランはペトラーテ・システムズ、ピリストル、PA 19007 (Petratech Systems, Bristol, PA 19007) から入手できる。

お反応性ビニルアルキルハロシラン類を使用する発明のシリル基含有マクロモノマーとは異なり、本発明のシリル基含有マクロモノマーはハロシラン終止試薬の Si-CI の高反応性ゆえに高収量で得られ、すなわち終止反応の効率が上昇する。この上昇した終止効率は、ジ、トリクロロシラン終止試薬を使用した時、分枝およびスマートマクロモノマーの高収量調整を容易にする。

方法 A のそれぞれの開始剤分子はアルケニル基を含有するので、生成するそれぞれのリビングポリマー-アニオンは、アルケニル基を



および好ましくは一般式：



を有するマクロモノマーの単位から成り、

式中 R' は水素または 1 から 16 個の炭素原子を有するアルキル基であり；L、L'、n、p、R'、R やおよび上記に定義したとおり；

そして p よりもはグラフトコポリマーに 60,000 から 10,000,000 の数平均分子量を有し、(n+p) の 0.1 から 25 質量分、好ましくは (n+p) の 0.1 から 10 質量分を有する所である。

エチレンおよび式 CH₂-CH-R' (式中 R' は上記に定義したとおり) のアルファ-オレフィンのうちの少なくとも一方、ならびに本発明のマクロモノマーの充電量は Zn 配位触媒を使用して行うことができる。Zn 配位触媒系はセイモアーカーラー (Saymora and Carter)、同上、第 295 頁に記載されている。好適な触媒系はジアル

ギルアルミニウムクロリド／チタニウムトリクロリドまたは、ジアルキルアルミニウムセスキクロリドバナジウムオキシトリクロリドである。反応は不活性ガスの存在下で、温度約-100℃から約100℃の範囲内で起こる。适当的な非活性性ガスには、ヘプタン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、などがある。溶媒の量は一般的に反応物および溶媒の全重量の約10から約30重量%である。

さらに、 $(C_6H_5)_2Si$ 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、および BCl_3 のようなアルキル試験の約1.5から2モル過剰量を、カルボニル連結基を含有するマクロモノマーに加え、共重合工程中の遮蔽連結基とアルキルの間の吸着的相互反応を遮断する複合体を形成することができる。 Zn 共重合におけるそのような複合体は当技術において新規であると思われる。

洋風なアルファ-オレフィンコモノマーは、定量的にではなくエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンゼン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセノン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの広範なアルファ-オレフィンがある；そして2-メチルブテン、3-メチルヘキセン、8-メチルデセンなどのような分岐アルファ-オレフィンがある。

高表面積を有し、好ましくはピーズ状態、パブルまたは網状であるポリマー、セラミック、ガラスの本発明のマクロモノマーは、クロマトグラフィー立管壁上へのコーティングとして有用であり、ならばにグラフトコポリマーから説明された（重きにより）アルファ-オレフィンの新しい化合物を導くための中間体として有用である。使用するモノマーのタイプおよび割合はモノマーの構成的性質を決定する。アルファ-オレフィンモノマーのマクロモノマーに対する割合は、77.9%から25.0%の範囲である。このコポリマーは押造用プラスチック、熱活性化粘度低減剤および押し出し成型可能な低接着コーティングとして有用である。

ポリマーの "P_F" は1.05から5、好ましくは1.05から3の範囲である。

前回の各用語は、ボリマー化学者および他の技術者に由来したものとし
て周知である。これらの用語に関するさらなる由来はボリマー化学
の実験的方法 (Experimental Method in Polymer Chemistry) 、ウ
ィリーおよびサンズ (Wiley and Sons) 、1981年、第3版、「分子
量平均」(Molecular Weight Average) と表題が付けられた、第57
-61頁に見いだすことができる。

ゲル正規クロマト2374

ポリマー性モノマーの分子量分布の特性決定は従来のゲル渗透法によれば行なうことができる。

ロマトグラフィー(GPC)により分けられた。ヒューレットパーカード モデル105E-B (Hewlett-Packard Model 105E-B)は、高分子液体クロマトグラフであり、 $10^4 A$ 、 $10^3 A$ 、 $10^2 A$ 、 $10^1 A$ 、 $500 A$ および $100 A$ のサイズの6つのウルトラSTANDARD GPCカラムをすべての測定用に準備していた。はれをトルエンに溶解し、0.5マイクロメーターのポリチラフルオロエチレンフィルターを通して。試料を 170 ml から 200 ml の容量で注入し、分あたり 1 ml の流速で40にて保持したカラムを直して溶出した。示差形赤外装置ヒューレットパーカード モデル18837Aであった。このシステムはポリスチレンを標準として使用し計算された。すべての GPC計算はヒューレットパーカード モデル3388インテグレーターならびにすべての分子量平均はポリスチレン質量分子量である。分子量平均および多分散性は環塩法によって計算された。GPC試験法は「現代サイズ能率液体クロマトグラフィー」(Modern Size Exclusion Liquid Chromatography)、実験内ガルバニクロマトグラフィー、ジョン・クィリーおよびサンズ、1979年にさらに改良されていても。

精英 6-505035 (日)

一般的に、マクロモノマーがエチレン、プロピレン、ブチレンまたはアミレンで共重合された時、生成したグラフトコポリマーは熱液用プラスチックである。一般的に、1) C₁-C₄アルファ-オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、且高粘弹性の圧力感受性接着剤が得られる。2) C₁-C₄アルファ-オレフィンが使用された時、高熱感覚性接着剤を化す、圧力感受性接着剤または熱活性化液用接着剤が得られる。そして3) C₁-C₄アルファ-オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、低粘弹性接着剤コーティングが得られる。しかし0から40重量%のC₁-C₄アルファ-オレフィンモノマーをグラフトコポリマー中に使用して、ポリマーの性質を上記のごとく変更することが可能である。

本発明の目的お上げ利点は、以下の実験例でさるに説明されらるが、これらの実験例で述べられたそれらの特徴の材料および量は他の条件および詳細と同様に本発明を不當に解釈すべきものではない。

大清國

以下の詳細な記述は、アルケニル-総合マクロモノマーの同調法の実施例を含む。しかる21のマクロモノマー-同調法は以下に記載され、これらの分子量および多分散性は表¹に与えられる。多くの実施例中のすべての数および百分率は特定しない限り重量である。コポリマー中のマクロモノマーの存在はゲル透析クロマトグラフィーによって確認された。

月刊の定義

数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) はよりオーバーの分子量分布の数学的記載法としてよく知られている。

~~スナフキンより2月17日株主に送る会議~~

1) 5-ヘキセン酸：一カプロラクトン(40g, 0.35モル)を、500-610°Cで保たれた熱分解放装置に加えた。ラクトンを0.5-0.6g/分の速度で加えた。360°Cの生成物を得た。生成物を脱酸水素ナトリウムおよび塩化ナトリウムの塩浴浴槽(1500L)に混合し、強しく攪拌し、次にトルエンでの抽出を繰り返し、未反応の一カプロラクトンを回収した。水浴を5%の水性塩化水素酸で酸化し、暗い黄色の沈殿を生じた。この物を単離し、トルエン(100L)と混合し、飽和の水性塩化ナトリウム浴槽(50L)で洗浄した。

有機相を熱水脱脂アグネシウム上で乾燥し母体を除去した。蒸留で57-59°C / 0.18mmで沸騰する生成物を22.6gの収量を得、スペクトルによるとアセト酸であることを確認した。

16) リー-ヘキセノイルクロリド: 運送温度を固定された100mlの3-10%ラスコ、(真空入出ロチューブ、および密閉操作棒がついている)にリー-ヘキセノイルクロリドを付加した。チオニルクロリド(12g、100mlモル)を30分にわたって滴下した。反応風圧を23℃で氷浴浴の手段により維持した。チオニルクロリドの添加後、反応を30分間、攪拌した。反応を次にガスの発生がおさまるまで75℃に加热して、空気中に冷却し、そして窒素雰囲気下で12時間、静置した。薄く茶色い溶液を濾留して残留在する85%収量の生成物を得た。スペクトル分析で所望のリー-ヘキセノイルクロリドであることを確認した。

ライズにおけるタイプリ終止状況の変遷

2-2 5-ヘキタニルジメタルクロシラン：すべてのガラス器等
およびシリシジを 110℃で一晩乾燥した。1. 5-ヘキタニルジエン
およびジメチルクロロシランを使用前に室温下で蒸留した。還流装置
器（3つ管フラスコ、漏斗（*sputus*）、磁気搅拌棒、バティン柱

特許平6-505035 (9)

ペブラー(bubbler)に留められた試料入出口がついている)に5-ヘキサジエン(8.2g, 100mモル)およびジメチルクロロシラン(4.1g, 50mモル)を付加した。白金触媒浴液(キシリレン中 3.5MPa)を反応混合液に加え、50℃で搅拌し、シリジンを所望に貯めた。混合液を底部回路流した。反応速度は赤外線分光分析法に従った。混合液を底部回路流した。反応時間は56℃/0.23mで測定する所要の度より測定した。反応の終わりに、56℃/0.23mで蒸留する所要の度より測定した。反応の終わりに、56℃/0.23mで蒸留する所要の度より測定した。

1 b) 1-オクタニルジメチルクロロシラン: 手順は上記に記載されたものと同様である。15.6g(166mモル)の1,1-オクタジエチルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。道筋温度で8.0g(98mモル)のジメチルクロロシランを底面下に、および100MPaの白金触媒浴液(キシリレン中 3.5MPa)を反応混合液に加え、50℃で搅拌し、シリジンを所望に貯めた。混合液を底部回路流した。混合物をさらに底部回路流した。完了後、50℃で2時間搅拌した。反応を追跡して窒素ガスを逃す反応を終了させた。混合液を真空窓留し、48-50℃/0.19mで沸騰する度物を得た。混合液を真空窓留し、48-50℃/0.19mで沸騰する度物を得た。

2 c) 5-ヘキセニルメチルジクロロシラン: 手順は上記に記載されたものと同様である。セニルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。セニルジメチルクロロシラン(8.4g, 100mモル)の1,5-ヘキサジエンを白金触媒(100mモル)とともに混合した。混合物に5.7g(50mモル)のメチルジクロロシランを30分にわたって滴下した。反応の完了後は赤外線分光分析法で測定した。55℃/0.25mで蒸留する所要の度より測定した。

2 d) 1-オクタニルメチルジクロロシラン: 手順は上記5-ヘキセニルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。セニルジメチルジクロロシランについて記載されたものと同様である。セニルジメチルジクロロシランについて記載されたものと同様である。

55℃/0.1mmで蒸留する所要の度より測定した。

/0.5mで蒸留する所要の度より測定した。

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{SiCl}_4 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{SiCl}_3$

2 f) 1-オクタニルトリクロロシラン: 手順は上記5-ヘキセニルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。45-48℃/0.15mで蒸留する所要の度より測定した。

アルケニル開拓液の合成

3 a) ビス(1-アセチル)水銀の調製: 1-ブチニルマグネシウムプロミドの溶液(187mモル)の1-ブロモ-3-ブチデン25g、および208mモルのマグネシウム5gを40mLのテトラヒドロフラン浴液中から滴下し、テトラヒドロフラン中の93mモルマグネシウム25.2gの溶液を50℃で搅拌しながら滴下した。60℃で2時間搅拌した後、反応混合物を0-5℃の水で加水分解した。有機相を水相から分離した。生成物を蒸留してビス(1-ブチニル)水銀を60%の収量で得た。

3 b) 3-ブチニルリチウムの調製: 3-ブチニルリチウムは、1.5mのリチウム(0.22mモル)を50mモルのビス-3-ブチニル水銀を含む100mLのヘキサン中に分散して調製した。反応をGCで監視した。減圧により、ECIでの検定により指示されるように大量の3-ブチニルリチウムを得た。

3 c) ビス(4-ベンゼニル)水銀の調製: 4-ベンゼニルマグネシウムプロミドの溶液(189mモル)の1-ブロモ-4-ベンゼン25g、および208mモルのマグネシウム5gを40mLのテトラヒドロフランから滴下し、50mLのテトラヒドロフラン中の93mモルマグネシウム25.2gの溶液を50℃で搅拌しながら滴下した。60℃で2時間搅拌した後、反応混合物を0-5℃の水で加水分解した。有機相を水相から分離した。生成物を蒸留して3-ブチニル水銀を67%の収量で得た。

100mモル)を(4-ビニルフェニル)マグネシウムクロリドの100mLの乾燥THF中の4-ビニルフェニルクロリド(13.8g, 100mモル)とマグネシウム(3.0g, 125mモル)から調製)に、1時間にわたって滴下した。還元中、温度を10℃に維持した。反応混合物を室温で18時間にわたって搅拌した。45-48℃/0.25mで富留する所要の生成物を45gの収量で得た。

4 d) 4-(トリメチルシリル)アミノ】ステレン・(4-アミノ)ステレン(11.8g, 88mモル)およびヘキサメチルジシラザン(32g, 300mモル)を125℃で3時間煮沸した。未反応のヘキサメチルジシラザンを真空下で除去した。51-64℃/0.18mで富留する所要の生成物を85%の収量で得た。その組成を分光分析で確認した。

4 e) 4-(N-(トリメチルシリル)アミノ)ステレン: テーブル4のエチルマグネシウムプロミド溶液(0.5M, 150mL)中に、4-(N-(トリメチルシリル)アミノ)ステレン(8.4g, 44mモル)を搅拌しながら加えた。搅拌物を40℃で16時間搅拌した。生成した溶液にトリメチルシリルクロリド(18g, 120mモル)を加え、そして混合物を室温で6時間搅拌した。分離的蒸留により、45-48℃/0.32mで生成物を55%収量で単離した。生成物は分光分析で所要の化合物であると確認された。

4 f) 4-(N-(トリメチルシリル)アミノ)ステレン: テーブル4の4-(トリメチルシリル)アミノ)ステレン(15g, 101mモル)をわずかに過剰のtert-ブチルジメチルシリルクロリド(18g, 120mモル)とDNA中のイミダゾールの存在下で30℃にて5時間反応させた。次に水を加えて、混合物をクロロホルムで抽出した。クロロホルム相をRf=3.0以上で乾燥し、粗塩を真空により除去した。粗生成物の分離蒸留により、55℃/0.25mで富留する65%の収量で得た。

を単離し、分光分析で所定の化合物であると確認した。

实验四

支那EF車輛マクロスノマーの全盛

反復モノマー単位("反復基")、終止の化学タイプ("終止")、分子量(千に切り上げ)および多分散性("多分散性")の詳細を表¹に示す。

-20モード-1(比較用)

約18,000の数平均分子量を有するアクリル酸-末端ポリスチレン
ポリマー性モノマーを調査した。5リットルの、4つせきラスク
(温度計、機械的搅拌棒、固定、ディーン-スタークトラップ
(Dean-Stark trap)、および過塩素酸を取り付けている)に1200gの
試原液トルエンを付与し、そこでゆるやかなアルゴンガスの下で還
元した。少量毎(150g)のトルエンをトラップを通じて除去し、系
を三次洗浄し、残るトルエンは約1050gであった。

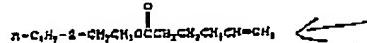
から水を原点として、以下のようにして反応させた。

ステレンモノマーを最初にフルゴン下で 200 メッシュのシリカゲルに通して精製し、次にこのステレンモノマー 104.8 を反応フラスコにシリソングで隔壁を通して導入し、トルエン中に 10 重量% のステレンモノマー溶液を作った。この溶液を 50 ℃ に保持した。ヘキサン中の 1.4M ループチャルリチウム溶液がモノマー溶液に 5 から 10 様程の黄色となるまで滴下して加え、これにて反応が不純物を有して完了したことを示す。6.15Kg の溶液を完全に加え、突然反応を引き起した。

こした。フラスコの内容物をそのまま、モノマーの精製剤をガスクロマトグラフィーで追跡した。反応は本質的に1時間以内で完了した。反応をさらに2時間行い、モノマーのポリマーへの完全な脱媒を確実にした。内容物を35°Cに冷却した。ビレニンオキシドアセト酸を反応温度より上に挿入し、ポリスチルルリテウムが有するオレンジ色が完全に消えまるまで、溶液を15分間

モル）の5-ヒドロキシメチルクロリドで合成了。ブクロモノマーがリマー構成は分子量が減少し、上記のごとくポリマーを比較させ、生成した。

ゲル透過クロマトグラフィーにより、効平均分子量が 9,964、重平均分子量が 10,581 であり、ならびに多分散性は 1.06。構造は：



であることが判明した。

このマクロモノマー(3g)および0.03gのジカルボキシド200mgのトルエンに溶解し、そして100gの100から300Aの多孔性を有するクロマトグラフィー級シリカ(アルドリッヂ化学社から入手)をこの溶液に加えた。溶液を約1時間低温し、室温に復したビーズは150℃で3時間加熱され、ビーズ上に分光分析で確認されるようにマクロモノマーの結合を行った。復したビーズは、タンパク質および高分子量化合物用のクロマトグラフィーカラムとして利用できることが分かった。

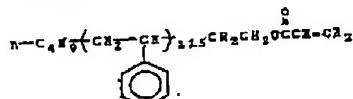
□ 3月度(3月=3.1、タイアップ終止)

カルボセトキシドの分子量を有する

約5,000の分子量が得られた。マクロモノマーの調製に関するリスサレンポリマーはモノマーをマクロモノマーの調製に関する上記手順に従って調整した。ステレンモノマー(30g, 299ミリモル)を275gのトルエンに加え、7質量%の溶液を生成した。ヘキサン中の1,44のオーパテルリチウムモノマー溶液に加え、マクロモノマーについて記載したように反応を認めた。反応を3.6kgの3倍モル過剰の10-ケンデセノイルクロリドで処理した。生成したマクロモノマーの分子量は以下のとくである： $\overline{M}_n = 4750$, $\overline{M}_w = 5564$ 、および $M_w/M_n = 1.2$ 。

特表平6-505035(10)
ニホンモルシクサウナムヒトノアクリロイルクロド

最後に灰分した。反応を新しく開始した。反応混合物を更に2回搅拌した。
ドモ失敗した。反応混合物を更に2回搅拌した。
生成したマクロモノマー格子は容積が約1/3に減少し、大過剰のイソブロバノールへ傾下して頂えられた。比較したポリマーを大きな結晶漂浮斗で回収して、粗燥条件で一乾燥機し、さらに65℃で24時間、精込空気中で乾燥し、最終的に真空で完全乾燥した。



であることを明示した。

20日チノマー、タイブB禁止

約10,000の数平均分子量を有する5-ヘキセノエート-2をボリスチレンポリマー性モノマーを調製し、これは既てサクロモノマー-1の調製に関する上記手順に従った。しかしこのモノマーの調製においては、15g(144ミリモル)のスチレンを150gのトルエンを含むフラスコに加え、10重量%の溶液を生成した。溶液を約80℃に加热し、ヘキサン中の1.4Mのローブチルリチウムを弱い黄色になるまで滴下して、次にさらにも1.76lのローブチルリチウムへキサン溶液を急速に加えた。反応混合物は反応を経て80℃に維持された約3時間後、溶液を35℃に冷却し、エチレンオキシドガスを反応混合物上に導入し、カリスチリルリチウムのオレンジ色が完全に消えまるまで、溶液を15分間急速に搅拌した。反応を0.588ml(4.494ミリ

- 2 日 手 写 - 3 b, 21 ブ R 終

約10,000の成平均分子量を有する10-ウンデセノエーテル末端ポリスチレンホリマー性モノマーを調製した。リチウム開始剤、ステレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、 η_{sp}/η のマクロモノマーの分子量の約2倍のポリマー性マクロモノマーを調製するために、すなわち10,000となるように選択した以外、手順はマクロモノマー-1を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル通過クロマトグラフィーで分離し、以下の結果を得た。 $\eta_{sp} = 10.454$, $\eta_{sp}/\eta = 13.273$ 、および多分散性は1.32。

卷之三十一 三六 乙未建庄

マクロモノマー-3c、 $\bar{M}_n = 10,058$
 約13,000の数平均分子量を有する10-クエンチゼノエート-オキシボ
 リスクレシソーナー性モノマーを用いた。リチウム開始剤、スチ
 レンモノマー、および末端キャビング試薬の量を、約13,000の分
 子量のオリマー性モノマーを製造するために選択した以外、手順は
 マクロモノマー-3cを調製するために使用したものと同じであった。
 得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、
 以下の値を得た: $M_w = 10,058$ 、 $M_n = 14,564$ 、および多分散性は
 1.11。

39073-3d, TTBH

約18,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート-末端カリヌチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム脂肪酸、スチレンモノマー、および末端キャッピング試験の量を、約18,000の分子量のポリマー性モノマーを調製するために選出した以外、手順はマクロモノマー-3を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： $M_w = 16,060$ 、 $M_n = 20,254$ 、および多分散性は1.17。

~~32 口至 17-4、2+7.B 檢止~~

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンチセノエート-未端ヨリイソブレゾンマクロモノマーを調製した。リチウム界面活性剤、イソブレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを合成するために選択した以外、手順はマクロモノマー-1を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル通過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を得た: $\overline{M}_n = 9,150$ 、 $\overline{M}_w = 12,090$ 、および多分散性は1.24。このマクロモノマー(2 g)および0.2 gのジクミルペルオキシド触媒を200 mlのトルエンに溶解し、そして100人の31pcoclsビーズに被覆し、150°Cで3時間加熱することにより活性化させた。これらのビーズは、タンパク質分離用クロマトグラフィー支持体として使用された。

マクロキノマ - 5

約10,000の数平均分子量を有する10-ケンテセノニート-オクタノリカルセンマクロモノマーを調査した。リチウム開始剤、カルセンモノマー、および東洋キッピング試験の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー-8を調査するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値をえた： $M_w = 9,868$ 、 $M_n = 13,300$ 、および多分散性は1.35。

五十九

方法1、持続タイプCによるマクロモノマーの合成

マクロモード

約2,000の数平均分子量を有する5-ヘキセニルジメチルシリル-*α*-辛酸ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。オーブンで乾燥した5 gの、2つロフラスコ(遮気保持器、蒸留器および冷凝器を

した。結果を表しに示す。

—3月25日（シングルヨギリード）

B. 0000 の効平均分子量を有する 7-オクテニルジメチルシリル-
虫蠅油リ (30-ステレン-コ-50-イソブレン) ブロックモノマーを、
防腐の分子が漏れるようにリチウム開裂剤および当モルのステレ
ンおよびイソブレンモノマー (当モル量) を選択すること以外、マ
クロモノマー-6%と同じように調整した。ランダムコポリマーを有
するマクロモノマーをゲル通過クロマトグラフィーで分離した。結果
を図 1 に示す。

スコロモノマニマ (アラスクヨリマ).

8,000の数平均分子量を有する1-オクタニルジメチルシリル-
辛酸ポリ(50-ステレーネ-50-イソブレン)マクロモノマーを
調製した。ステレン、5 g (48ミリセル)を热水条件下で、成砲フ
ラスコ中の100 mLトルエンに加えて、浴槽中に5質量%のモノマー
溶液を作った。ヘキサン中の1.4 M ローブチルリチウム溶液を約
5から10滴モノマー溶液に加え、不純物を除去し、次に0.58 gのロ
ーブチルリチウム溶液を空氣に加え、発熱反応を引き起こした。反
応後反応中50°Cに維持した。スチレンモノマーを消費した時、環境
温度に冷却した。第二モノマーのイソブレン(5 g)を追加添加し
た。反応を3-倍モル過剰の1-オクタニルジメチルクロロシラン
(0.5 g)で洗浄した。反応はさらに10時間反応して、定量的に終
了を確認した。溶液は容量が減少し、上記のようにメタノールに加
えられ、マクロモノマーが沈殿し、これを回収し乾燥した。分子量
データを表1に掲げる。

۷۹۰۸۱۷-۱۰

約12,000の数平均分子量を有するテオクチニルジメチルシリル
-辛酸トリ（ヒーブチルスチレン）マクロモノマーを調製した。

簽委平6-505035 (11)

取り付けている)に乾燥アルゴンをバージし、200°Cのトルエン(溶液の5重量%)中の10%ステレンを付与した。この溶液を約60°Cに加熱し、ヘキサン中の1.4M-カーボチルリチウム溶液2.83Lを滴り黄褐色となるまで滴下して加え、次にさらにヘキサン中のローブチルリチウム3.3Lを急速に加えた。反応混合物は反応を講じて約60°Cに保持された。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。反応は本質的に2時間行った。反応混合物を55°Cに冷却し、2.36gの3-ブチノル過剰の5%-ヘキセニルジチルクロロシランを加え冷した。油漬は容積が減少し、マクロモノマーを沈殿させ、マクロモノマー1に凝聚されたように乾燥した。ゲル通過クロマトグラフィーにより、数平均分子量(M_n)が2,100、重均分子量(M_w)が2,243、および多分散性が1.07であることが判明した。このモノマーで固結したタロマトグラフィービーズもタンパク質の分離に有用であった。

アクリルノマニカル

約4,000、8,000、および14,000の数平均分子量を有する5-ヘキセニルジメチルシリル-庚酸ボリスチレンポリマーをモノマーをリチウム開始剤およびステレンモノマーの濃度を上記ポリマー-モノマーを調節するように選択する以外、手順はマクロモノマー-5-ヒドロキシ化するためには用いたものに従って実施した。結果を図1に示す。

アタマノマニテモテテ

8,000、および11,000の既平均分子量を有する7-オクテニルジメタルシリル-末端ポリスチレンボリマーを調製した。リチウム開始剤およびステレンモノマーの濃度を上記分子量を与えるように選択した以外、マクロモノマーは安価なる手順と同様であった。調製したモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析

ターピーチカルスチレン (10 g, 62.5 モル) を無水条件下で、反応フラスコ中の 100 g トルエンに加えて、溶液中に 10 重量% のモノマー溶液を作った。ヘキサン中の 1.4 M ローブチルリチウム溶液をモノマー溶液に加え、不純物を除去し、次に 0.58 L のローブチルリチウム溶液を急速に加え、急熱反応を引き起こした。反応は反応中 60 °C に達した。反応が完了した時、混合物を 35 °C に冷却した。3-メチル過剰の 7-オクタニルジメチルクロロシラン (0.5 g) が加えられた。反応はさらに 18 時間保持して、終止反応を完了した。溶媒は減少し、上記のようにメタノールに加えられ、マクロゼンマーが沈殿し、これを回収し乾燥した。以下の分析値をえた: 百分比 11.373 および $\eta_{sp}^{\text{D}} = 13.415$ 、および多分散性は 1.18。

マクロモノマーク

約10,000の数平均分子量を有する7-オクチエカルジオルシリル-1-オキシポリビニルトルエンマクロモノマーを、マクロモノマー-10に灰明した手順に従って調製した。反応フラスコへの付加は、175 g トルエン、16 g (135 モリモル) ビニルトルエンおよび 1.14 ml の 1.1 M ヨーブチルリチウム-ヘキサン溶液であり、0.98 g の 7-オクチニルジメタルクロロシランを使用してリビンダボリマーを終結し、マクロモノマーを形成した。マクロモノマー分析は、以下の通り：
 $\eta_{sp}^c = 0.521$ 、 $M_w = 12,540$ 、および多分散性は 1.32。

$\text{H}_2 = 9.52 \times 10^{-15}$

種族のイーカクテニルジメチルシリル-ホスファムクロモノマーを、以下の一般的手順により調製した。100mLの3-官能性ラッカスに50gのトルエンカムビン酸アセチルとステレンを付加した。内容物を-78度で凍結した。ローブテルリチウム(1.44gを1.8mL)を低温で加え、更に示される分子量を有するマクロモノマーを生成した。重合を7-オクテニルジメチルクロロシランで止した。反応混合物

をゆっくりと35℃に暖めて、その温度を2時間以上保たした。このマクロモノマーを大過剰のメタノールは加熱後には比較により回収した。それらをトルエンに再溶解して、メタノール中で吐露させ、不活性条件下で乾燥した。NMR分析では、すべての場合について、50モルペーセントのカップリングを示した。これらのマクロモノマーの分子量は著しく増加される。

アタロモノ3-16

各回(*run*)の数平均分子量が約5,000、およびポリマー性モノマーの数平均分子量が約10,000を有する5-ヘキセニルメチルシリル-辛酸二-癸(two-octeno)ポリスチレンマクロモノマーを調製した。オーブンで乾燥した60mlの、2つ首フラスコ(遮光荷物持、黒褐色および隔壁を取り付けている)に調製アルゴンをバージントルエン(200g)中の昇温スチレン(10g)を充填した。1.4mlの1.4Mのニーパチルリチウム溶液を導入し反応を3時間続行した。反応の進行をビロジカルのGC分析で監視した。その後、共沸精製である5-ヘキセニルメチルジクロロシラン(0.172g、0.992ミリモル)を導入し、反応混合物を35°Cで一夜放置した。生じたマクロモノマー溶液をメタノール中に強烈に振拌して沈殿させた。マクロモノマーはさらにマクロモノマー-1の精製について与えられた手順に従い精製された。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量(M_n)が9,584、重量平均分子量(M_w)が12,060であることが判明し多分散性は1.26であった。

۷۲۰۵۰۰-۱۷

各波の波平均分子量が約5,000、およびポリマー-庄モノマーの波平均分子量が約10,000を有する二-オクチニルメチルシリル-ホメニ-脱ガリヌチレシマクロキノマーを、リチウム開始剤および止剤を所定の分子量を与えるように選択する以外はマグロモノマー-10

モノマーの消費は約3時間以内に完了した。反応はさらに18時間行った。反応を過剰のメタノールで終止した。溶液容積が減少し、上記のようにメタノールに加えられ、マクロモノマーが沈殿し、これを回収し乾燥した。分析的結果は以下の通り: η_{inh} -11.570, η_{inh} -14.576, および多分散性は1.25。構造的分析で粗型物が $H_3C-CH_2-CH_2-2-A$ であることを確認した。

マクロモニア-20

約22,000の数平均分子量を有する3-ブチニル-末端ポリスチレンマクロモノマーを上記マクロモノマー-20に記載された手順で合成した。ステレンモノマー(15g, 144ミリモル)を200mlのシクロヘキサンに加えて、7.6重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン(9.76L)中の0.07のモル3-ブチニルチウム溶液を、モノマー溶液に加え、マクロモノマー-20について記載されたように進行させた。反応を過剰のジオノール添加により終止し、マクロモノマーが沈殿し、上記のように精製した。KBrの末端基分析ではMw=22,000であることを示した。

ANSWER: **24**

第4章 第2回

約11,000の被封均分子量を示す。
 オリスチレンマクロモノマーを調製した。手順はマクロゼノマー
 20 b の均半分の分子量のガリマー-20モノマーを与えるようにリチウム
 開始剤およびオルスチレンモノマーを選択する以外はマクロモノマー
 20 a を選型するに使用した手順と同じであった。生成したマクロゼ
 ノマーを、ゲル透過クロマトグラフィーにより分離して以下の結果
 をえた: $\overline{M}_n = 11,345$, $\overline{M}_w = 14,784$ および多分散度は1.30。

特森平6-505035 (12)

について取扱された手順により測定した。マクロモノマーは上記の手順で得取した。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量 (M_n) が 10,376、重畳平均分子量 (M_w) が 13,463であることがわかった。分子活性性は 1.29 であった。

マクヒキモノマー18および19

5-ヘキセニルシリル-末端おおよび7-オクチニルシリル-末端三-アル(threads-armed) ポリスチレンマクロモノマーを、マクロモノマー-15について疎導された手順により調製した。この合併においては、各誘導の分子量は約5,000、約15,000のポリマー全分子量が折算された。これらの合併に使用した活性試葉は、5-ヘキセニルトリクロロシランおよび7-オクチニルトリクロロシランであった。ブチルリチウムの極度に因しては1/3モルの活性試葉を加えた。ケル泡過クロマトグラフィーにより、二-アルおおよび三-アルマクロモノマー混合物が精製した(図2参照)。

实验例2

方法Ⅱによるマクロモノマーの合成

マクロモノマニ-30.3

約12,000の数平均分子量を有する3-ブチニル-ホモバシリチカルマクロモノマーを開発した。ステレン(15g, 144ミリモル)を無水条件下で、反応フラスコ中の200mlのシクロヘキサンに加えて由来中に7.5重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン中の3-ブチニルリチウム濃度(0.07モル)を5から10倍、モノマー溶液に加え、不溶化を遮蔽し、次に19.76lの3-ブチニルリチウム溶液を0~5℃で急速に加えた。反応温度をゆっくりと80℃まで上げて、反応工程を追じてこの温度を維持した。リビングポリスチリルリチウムエオノン形成は、sec-ブチニルリチウムよりもこの触媒の方が速かった。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。ステレン

品名	度量単位	末	分子量		多分散性 (%)
			(Da)	(Da)	
1	ステレン	アクリレート	13,000	1.10	
2	ステレン	6-ヘキセノイル	11,000	1.06	
3 a	ステレン	10-ワンデセノイル	6,000	1.20	
3 b	ステレン	10-ウンデセノイル	13,000	1.82	
3 c	ステレン	10-ウンデセノイル	15,000	1.11	
3 d	ステレン	10-ウンデセノイル	20,000	1.12	
4	イソアレン	10-ウンデセノイル	10,000	1.24	
5	マルセン	10-ウンデセノイル	10,000	1.95	
6 a	ステレン	5-ヘキセニルジメチルシリル	2,000	1.07	
6 b	ステレン	5-ヘキセニルジメチルシリル	5,000	1.24	
6 c	ステレン	5-ヘキセニルジメチルシリル	10,000	1.26	
5 d	ステレン	5-ヘキセニルジメチルシリル	18,000	1.32	
7 a	ステレン	7-オクタニルジメチルシリル	10,000	1.16	
7 b	ステレン	7-オクタニルジメチルシリル	15,000	1.42	
8	ステレン-コ-イソアレン	7-オクタニルジメチルシリル	10,000	1.28	
9	ステレン-コ-イソアレン	7-オクタニルジメチルシリル	10,000	1.31	
10	tert. プチルスチレン	7-オクタニルジメチルシリル	15,000	1.18	
11	ビニルトルエン	7-オクタニルジメチルシリル	15,000	1.32	

支社(横浜)		分子量 (Mr.)	分子數 (No.)	
品名	反応基	水	油	
12	(4-ビニルフェニル) ₂ -シリルアプロキシラン	7-オクテニルジメチルシリル 7-ヘキセニルシリル	5,000	2,29
13	(4-(2-オルト-チルシリル)フェノキシ)アレン	7-オクテニルジメチルシリル	6,000	2,57
14	4-(4-ビニル-2-(トリメチルシリル)アミノ)ステレン	7-オクテニルジメチル	9,000	3,19
15	4-(トリメチルシリル)ボリスチレン	7-オクテニルジメチル	12,000	1,92
16	スチレンシリル	5-ヘキセニルメチル	10,000	1,26
17	スチレンシリル	7-オクテニルメチル	13,000	1,29
18	スチレン	5-ヘキセニルシリル	15,000	1,56
19	スチレン	7-オクテニルシリル	18,000	1,48
20*	スチレン	3-ブチニル	15,000	1,25
21	スチレン	4-ベンチニル	15,000	1,30

エチレンおよびアルファ-オレフィンと反応して
クライド自由マクロモノマーとのグラフト共重合
E&A) エチレンと(オリスチリル)エチル 10-ウニデンモノマー

この実験例ではボリエチレン骨格およびポリスチレン側鎖を有するグラフトコポリマーの構造を説明する。(ボリスチリル) エチ

9-5) ニチレンと(セリインゾルニル)エチル、10-クンデキノエトロ(イソロモノマー-2-ヨ)との共聚合

コポリマーを試験するためにはイソブレニンマクロモノマー(マクロモノマー-3 A)を使用する以外は、実験例5の手順を繰り返した。供給物中のニチレン対マクロモノマーの質量比は95.5%であった。

8 d) プロビレント (ポリスチレン) との共重合

コポリマーを調整するために95 g のプロピレンおよび 5 g のマグニチノールを使用する以外は、実験例 1 の手順を繰り返した。

89) 1-ヘキサント(ポリスチリル)エチル

二ト(マクロモノマー-3)との共重合
 5 g の(ボリスチリル)エチル-10-ケンデセノエート(マクロモノマー-3)を20 g のトルエンに2-首フラスコ(アルゴン出入口およびゴム型栓蓋がついている)中で溶解した。 $10\text{ml}(1.8\text{M})$ のジエチアルミニウムクロリドをマクロモノマーに加えて、マクロモノマー-2R触媒配位体を形成した。乾燥ケットル(kettle: 滤媒、アルブン因入口が保護されている)中に95 g の1-ヘキセンモノマーおよび480 g の乾燥トルエンを付与した。マクロモノマー溶液をアルゴン下でケットルにカニューレ注入した。真希は 1.0ml の1.8 Mジエチアルミニウムクロリドおよび0.115 M ATCIC₁から成る2R触媒により開始した。触媒中のn封:n₁封のモル比は、5:1であった。真希はわずかなく熱を伴って進行した。3時間後、ノクノールを加えて、触媒を不活性化した。ノクノールをテカントしてコボリマーから除去し、空らかで、粘着性のある黒色のコボリマーをさらに過剰のメタノールで洗浄し、残存する触媒を除去した。コボリマーを0.25%のTregene 1010で安定化し、80-70°Cで真空乾燥して一定質量にした。コボリマーの収量は66 g (88%収率)であった。

特級手稿 6-505035 (13)

ル 10-ウニセノエート(2.5g) マクロモノマー-3を20gの乾燥トルエンに2-黄の100g亜鉛フ拉斯コ中(これにはアルゴン入口、およびゴム型の前壁が付いている)で溶解した。トルエン中の1.041のジエチルアルミニウムクロリド(1.8M)をマクロモノマーに加えて、マクロモノマーとZn触媒の第Ⅱ金属部分とから成る配位体を形成した。この配位体を、搅拌棒およびアルゴン出入口が付いた乾燥加压反応槽に移した。反応槽に240gの乾燥トルエン、トルエン中の1.041(1.8M)のジエチルアルミニウムクロリド、および0.1gのMgCl₂(アルミニウム活性化促進チタニウムトリクロライド、ウエストポート、CNのスクワファー化学社から市販されている(Staudler Chemical Co., Inc.: Westport, CT)を付与した。Zn触媒中のAl/Tiのモル比は、5.5対1であった。反応槽を4.5gのエチレンガスで加圧した。共重合は熱然反応であり、反応の温度を50℃に上昇させた。2時間の反応の後、反応混合物をメタノールで不活性化した。粉砕化したコポリマーをトルエンで洗浄して未反応のマクロモノマーを除去した。絶縁測が無いことからボリオレフィンコポリマー中のマクロモノマーが漏り入れられたことを示した。このコポリマーをメタノールで酢酸内に洗浄した。コポリマーを抗酸化剤であるIrganox™1010(チバガイギーから市販されている)(3.25重量%)で安定化させ、60-70℃の真空オーブン中で乾燥し一定質量にした。約42gのコポリマーが収穫された。ポリマーの構造から推測されたコーティングは大穴で耐摩耗性であった。

16) ニチレンと(ボリスチリル)エチル 10-ウニセノエート

既述系をバナジムナシトリクロリドおよびエチルアルミニウムセスキクロリド(そのV対Alの比は5.5対1)に変更する以外

放尿系をバナジウムオキシトリクロリドおよびジエチルアルミニウムセスキクロリド（その V 对 Al の比は 5.5 对 1）に変更する以外には改めての手順を通り越した。

粘着性のコポリマーは、示差スキャンニング熱量法 (differential scanning calorimetric; DSC) によりポリ(1-ヘキセン)からの -42℃ の Tg、ポリスチレンからの 85℃ を有した。図 2 はコポリマー中のガリスチリルグラフト化した系のため、粘膜脱離ドメイン 20 を示す。

日(1) メタクタンと(ボリスチリル)エチル 10-ウンデセノン
メタクリロネオノアーフルとの共重合

エチレン封端マクロモノマーの重量比が80対20である以外は実験例8-6を振り返した。A1とA1との間の比は1対1であった。コボリマーの収率は51%であった。

第五單元

エチレンおよびアルファ-オレフィンと芳香族、タリック

9-2) エチレンと3-ヘキセニルジエチルシリルボリスチレン(

クロモノマー-6)の共重合
6-ヘキセニルジチルシリルポリスチレン(2.6g)を10gの酸
性トルエンに、硝酸加压反応器(容器充油および熱電対を抜除)中で
溶解した。成る程に240°Cの熱湯トルエン、0.12gのAATCI、およ
び1.0mlの1.8Mのジメチルアルミニウムクロリドを付与した。反
応器中のN₂TiCl₄のモル比は、2.3:1であった。反応器を約47.5°C
のエチレングラスで初圧した。重合はわずかに発生性であった。反応
は25°Cで18時間得られた。触媒は少量のメタノールを加えて、不
活性化された。コポリマーをトルエンで洗浄し、赤反応のマクロモ
ノマーを除去した。抽出しうる物質にはマクロモノマーが含まれて
いなかったことはすべてのマクロモノマーがコポリマー中に組み込
まれたことを示す。コポリマーからトルエンをデカントし、粉末状
態で無色のコポリマーをさらにメタノールで洗浄して残存する触媒

を除去した。コポリマーを0.25%のIrganox 1010で安定化し、真空乾燥して一定重量にした。コポリマーの収量は42g (84.5%収率)。

9 b) 1-オクテンと1-オクテニルジメチルシリルポリスチレン
（マクロモノマー-7a）との共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-オクテン及び5gのマクロモノマー-7aを使用した以外は、実施例9aの手順を通り返した。11対11のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを63%の収量で得た。図1はコポリマー中のポリスチリルグラフト化した基の量で得た。相変態化ドメイン10を示す。

9 c) 1-オクタノンと1-オクテニルジメチルシリルポリ（メチルフェニル）ジメチルアーピロポキシシラン（マクロモノマー-12）の共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-オクテン及び1gのマクロモノマー-12を使用した以外は、実施例9aの手順を通り返した。11対11のモル比は、1:1であった。コポリマーを53%の収量で得た。

9 d) 1-デセンと1-オクテニルジメチルシリルポリスチレン
（マクロモノマー-7a）との共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-デセン及び5gのマクロモノマー-7aを使用した以外は、実施例9aの手順を通り返した。11対11のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを55%の収量で得た。

9 e) テトラデセンと1-オクテニルジメチルシリルポリスチレン
（マクロモノマー-7a）との共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-テトラデセン及び2.5gのマクロモノマー-7aを使用した以外は、実施例9aの手順を通り返した。11対11のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを45%の収量で得た。

特表平6-505035 (14)

次の位置を得た。DSC分析は二つの顕著な吸熱を示した。第一はガリ（1-テトラデセン）のための(-33°C)、そして第二はマクロモノマーのための(+95°C)。

9 f) 1-オクタノンと1-オクテニルジメチルシリルポリスチレン（マクロモノマー-7a）との共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-オクタノン及び2.5gのマクロモノマー（マクロモノマー-7a）を使用した以外は、実施例7aの手順を通り返した。11対11のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを48%の収量で得た。

実験例5

方法a)のマクロモノマーとアルファニオレフィンとの
グラフト共重合

1-オクタノンと30ブチルポリスチレン（マクロモノマー-20a）との共重合

以下の反応物を次の順序で区画槽に付与した：

100gの粗角トルエン、95gの1-オクタノン、5gの3-ブチニルポリスチレン（マクロモノマー-20a）及び0.1gのAATG1触媒。共重合は1.10mLの1.8Mのエチルアルミニウムクロリドをゆっくりと滴加することにより開始した。反応を25°Cに10時間保持した。残存は少量のメタノールによって不活性化された。ポリマーを66%の収量で得た。生成したポリマーを過剰のメタノール中の沈殿により単離し、それは25°Cのヘキサン浴槽中で5.781/mgの内部粘度を示した。図3はコポリマー中のポリスチリルグラフト化した基のため、相変態化ドメイン30を示す。

「本発明の種々の像か、或更は本発明の精神から導かれる事なく販売業界で明白なものとなるであろう、ならびに本明細書で説明した範囲的な施設は不自由無定されるべきではないことが理解されるであ

ろう。

10



FIG.1

特許平6-505035 (18)

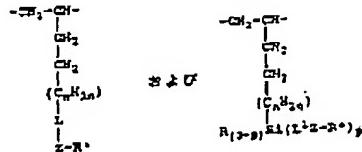
ある。
請求項1に記載の高分子モノマー。

3. 上記エチルアレーンモノマーがステレンである請求項1又は2に記載のマクロモノマー。

4. 式



を有する単位および式:

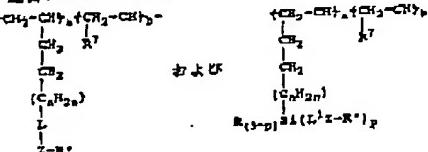


のひとつを有する単位

式中、L、L¹、Z、R^{*}、R_(3-p)およびpはすでに定義したものであり、ならびにR^{*}は水素、1から16個の炭素原子を有するアルキル基である。

を含むコポリマー。

5. 上記コポリマーが式



を有する酸ハライド終止剤と反応させて式



を有するマクロモノマーを提供し

(式中、R^{*}、Z、L、a、R¹およびR²は上記に定義したものである)。

方法Ⅱ

式 4-11 を有するポリマー性金属塩を含む添加剤を、任意に式



を有するアルキレンオキシドと混合して、式



を有するアルケニルハロジン終止剤と反応させて式



を有するマクロモノマーを提供し

(式中、R^{*}、Z、L¹、R¹およびR²は上記に定義したものであり、そしてXはハロ原素である)。

方法Ⅲ

アルケニルリチウム開始剤を含む添加剤を共役ジエンおよびエチルアレーンのうちの少なくとも一方と反応させて、フルコードでの反応により被止するリビングポリマーを形成して、式



を有するマクロモノマーを提供し。

これはすでに上記に定義したものであり、そして

b) 上記マクロモノマーをエチレン不飽和モノマーでZiegler-Natta触媒の存在下で重合してコポリマーを提供する。

の少なくともひとつを有し。
式中、R¹およびR²は50.000から10,000,000の数平均分子量を有するコポリマーに提供し、且つ(±%)の0.1から25パーセントの値を有する数であり、そして
L、L¹、Z、R^{*}、R_(3-p)およびpはすでに定義したものである。

請求項4に記載のコポリマー。

5. 1-オクテンおよび7-オクテニルジメチルシリルポリスチレン由来する単位を含む有する請求項1または5に記載のコポリマー

6. 構造用プラスチック、熱活性接着用接着剤および低粘性コートィングである請求項4ないし5に記載のコポリマー。

7. 支持体上に請求項1ないし3に記載のマクロモノマー層を有する支持体を含むクロマトグラフィー製品。

8. 上記支持体がビーズ、ペブルまたは網状状態であるポリマー、セラミック、またはガラスである請求項5に記載の製品。

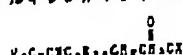
10. 2) 以下の方法1、2および3により請求項1～3に記載の高分子モノマー(マクロモノマー)を調製し。

方法1

式 1-2-11 を有するポリマー性金属塩を含む添加剤を、任意に式



を有するアルキレンオキシドと混合して、式



工場から成るコポリマーの製造方法。

・ 一セントの権利を有する點であり、そして
し、し、Z、R¹、R、R¹、nおよびrはすでに定義し
たものである。

請求項4に記載のコポリマー。

6. 1-オクテンおよび1-オクテニルジメチルシリルポリスチ
レンに由来する原点を有する請求項4または5に記載のコポリマ
ー。

7. 前述用プラスチック、熱可塑性接着剤および低粘着性
コーティングである請求項ないし5に記載のコポリマー。

8. 支持体上に請求項1ないし3に記載のマクロモノマー層を有
する支持体を含むクロマトグラフィー製品。

9. 上記支持体がビーズ、パブルまたは棒状形態であるコポリマー、
セラミック、またはガラスである請求項4に記載の製品。

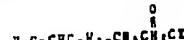
10. a) 以下の方法 b) およびc)により請求項1-3に記載の
高分子モノマー(マクロモノマー)を調製し。

方法a)

式 R¹-Li を有するポリマー性金属化合物を含む添加剤を、任意
に式



を有するアルキレンオキシドと混合して、式



を有する酸ハライド触媒と反応させて式



を有するマクロモノマーを提供し

手 続 案 正 書 (方式)

平成6年6月8日

特許庁長官 麻生 泰司

1. 事件の表示

PCT/US91/07860

2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

3. 調正をする者

事件との関係 特許出願人

名前 ミネソタ マイニング フィン
マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

神光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 井理士(7109)字 井 正一

(外4名)

5. 調正命令の日付

自発調正



6. 調正の対象

明細書、請求の範囲及び要約書の翻訳文

7. 調正の内容

明細書、請求の範囲及び要約書の翻訳文の
修正 (内容に変更なし)

8. 調正書類の目録

明細書、請求の範囲及び要約書の
翻訳文

各1通

特表平6-505035 (19)

手 続 捷 正 書 (方式)

平成6年6月8日

特許庁長官 幸生 雄蔵

1. 事件の表示

PCT/U591/07850

2. 発明の名称

リピングポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号
新光虎ノ門ビル 電話 3504-0721
氏名 弁理士 (7709) 守 井 正 一
(外4名)

5. 補正命令の日付

自発補正



手 続 捷 正 書 (方式)

平成6年6月8日

特許庁長官 幸生 雄蔵

1. 事件の表示

PCT/U591/07850

2. 発明の名称

リピングポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号
新光虎ノ門ビル 電話 3504-0721
氏名 弁理士 (7709) 守 井 正 一
(外4名)

5. 補正命令の日付

自発補正



6. 補正の対象

特許法第184条の7第1項の規定による補正書の翻訳文

7. 補正の内容

補正書の翻訳文の修正 (内容に変更なし)

8. 送附書類の目録

補正書の翻訳文

1通

6. 補正の対象

特許法第184条の8の規定による補正書の
翻訳文

7. 補正の内容

補正書の翻訳文の修正 (内容に変更なし)

8. 送附書類の目録

補正書の翻訳文

1通

特表平6-505035 (20)

SEARCHED		INDEXED		FILED	
SEARCHED	INDEXED	SEARCHED	INDEXED	FILED	SEARCHED
A	US. A. 3785221 (UNIDR CARBIDE CORPORATION) 16 APRIL 1974, see column 1, item 34-46				X-1-4
A	Chemical Abstracts, volume 107, no. 18, 16 November 1987, (Columbus, Ohio, US). No. single entry "copolymerization of terephthaloyl-clipped polytetraene monomer with ethylene", see page 8, abstract 3785247, & Yingrong Hu/June 1987, 4 (1). 50-80				B-4

風雨同舟錄

100 117

24 54402

Period performance prior to model change	Performance Year	Industry Index	Comments
U3-A- 3132423	10/04/74	15-+	2842059 1/18/74
		15-+	5842145 15/18/74
		15-+	5328255 22/12/73
		A1-+	3379212 21/07/73
		15-+	717925 21/07/73
		15-+	10774356 23/08/74
		15-+	4664128 13/18/74
		15-+	2318809 21/10/73
		15-+	417940 22/04/73
		15-+	1436793 22/04/73
		15-+	PC43510 22/07/73
		15-+	904799 27/12/73
		15-+	4500000 27/12/73
		15-+	51115186 0/1/13/74
		15-+	52043358 0/6/12/73
		15-+	84010798 11/05/73
		M-+	7000000 15/05/73
		15-+	4137181 22/01/73
		15-+	4252036 27/05/73
		15-+	76087460 16/01/74

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.